

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-259943

(43)Date of publication of application : 03.10.1997

(51)Int.Cl.

H01M 14/00  
H01L 31/04

(21)Application number : 08-062778

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD  
SUMITOMO CHEM CO LTD  
YAMADA KOICHI

(22)Date of filing : 19.03.1996

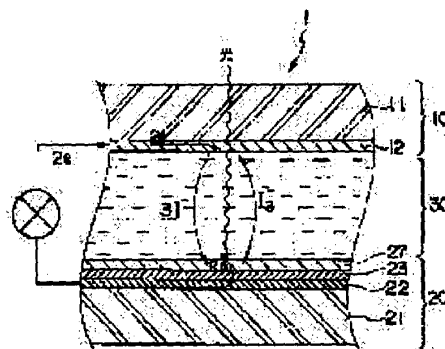
(72)Inventor : YAMADA KOICHI

## (54) WET TYPE SOLAR BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve photoelectric transfer efficiency by providing a reflecting layer consisting of metal of high light reflectance in a surface of a conductive layer of an anode electrode.

SOLUTION: This battery 1 is constituted by a cathode electrode 10, anode electrode 20 opposed thereto and an electrolyte 30. In the anode electrode 20, an optical electrode is constituted by forming a conductive layer 22 consisting of light permeable tin oxide provided in a surface of a glass 21, on its top provided reflecting layer 23 evaporating silver and on its top a pigment layer 27 consisting of ruthenium complex. A pigment has an absorbing function in a wavelength range of sunlight, an excitation condition is generated by irradiation of light. By a constitution thus formed, light passing without exciting the pigment of the pigment layer 27 is reflected by the reflecting layer 23, the light again passes in the pigment layer 27, so as to increased an effective light path length, a chance of irradiation to an interface of the pigment 27 and the electrolyte 30 is increased, photoelectric transfer efficiency can be improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

## \*NOTICES\*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Cathode electrode. The anode electrode which counters with this cathode electrode, is prepared and has coloring matter on the front face of a conductive layer. The anion couple of two or more different oxidation states who performs quickly the reaction returned by being arranged inter-electrode [ these ], emitting an electron, oxidizing by light, and obtaining an electron. It is the wet solar battery equipped with the above, and is characterized by preparing the reflecting layer which consists of a metal with the high rate of a light reflex in the front face of the conductive layer of an anode electrode.

[Claim 2] The wet solar battery according to claim 1 which an anode electrode or a cathode electrode consists of by preparing a conductive layer in the front face of the light-transmission nature matter.

[Claim 3] The wet solar battery according to claim 2 whose conductive layer is a tin-oxide thin film.

[Claim 4] The wet solar battery according to claim 2 or 3 whose light-transmission nature matter is glass.

[Claim 5] The claim 2 by which coloring matter is prepared in layers on the conductive layer prepared in the front face of an anode electrode, or a claim 4 is the wet solar battery of a publication either.

[Claim 6] The claim 2 by which the peripheral surface of the minute crystal of the semiconductor with which coloring matter was prepared in the conductive layer front face of an anode electrode is adsorbed, or a claim 4 is the wet solar battery of a publication either.

[Claim 7] The wet solar battery according to claim 6 whose semiconductor is titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ), a strontium titanate ( $\text{SrTiO}_3$ ), or a tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ).

[Claim 8] The wet solar battery according to claim 7 which the anion couple of a different oxidation state who performs quickly the reaction returned by emitting an electron, oxidizing by light and obtaining an electron becomes from an iodine ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  shows anion) ion couple.

[Claim 9] The wet solar battery according to claim 8 whose anion couples of a different oxidation state who perform quickly the reaction returned by emitting an electron, oxidizing by light and obtaining an electron are halogen couples, such as a bromine ( $\text{Br}_2^-/\text{Br}^-$ ) and chlorine ( $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$ ).

[Claim 10] The claim 1 whose metal with the high rate of a light reflex is silver or gold, or a claim 9 is the wet solar battery of a publication either.

[Claim 11] The cathode electrode which consists of electrically conductive glass. The anode electrode which has the semiconductor layer which it counters [ layer ] with this cathode electrode, is prepared [ layer ], and made coloring matter stick to the front face of the minute crystal of a semiconductor on the surface of electrically conductive glass. The anion couple of two or more different oxidation states who performs quickly the reaction returned by emitting an electron, oxidizing by the light arranged inter-electrode [ these ], and obtaining an electron. It is the wet solar battery equipped with the above, and while distributing the very fine particle of a metal with the high rate of a light reflex in an electrolyte, it is characterized by filling up the opening between the aforementioned semiconductor microcrystals with this electrolyte.

[Claim 12] The wet solar battery according to claim 11 which electrically conductive glass consisted of by preparing a tin-oxide thin film on the surface of glass.

[Claim 13] The wet solar battery according to claim 12 which the anion couple of two or more different oxidation states who performs quickly the reaction returned by emitting an electron, oxidizing by light and obtaining an electron becomes from an iodine ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) ion couple.

[Claim 14] The claim 11 whose metal with the high rate of a light reflex is silver or gold, or a claim 13 is the wet solar battery of a publication either.

[Claim 15] The claim 11 whose semiconductor is titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ), a strontium titanate ( $\text{SrTiO}_3$ ), or a tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ), or a claim 14 is the wet solar battery of a publication either.

[Claim 16] The cathode electrode which consists of electrically conductive glass. The anode electrode which has the semiconductor layer which adsorbed the matter which counters with this cathode electrode, is prepared and has an absorption function in the wavelength range of sunlight on the surface of a semiconductor on the surface of electrically conductive glass. An electrolyte including the anion couple of a different oxidation state who performs quickly the reaction returned by emitting an electron, oxidizing by the light arranged inter-electrode [ these ], and obtaining an electron. It is the wet solar battery equipped with the above, and while making an electrolyte distribute the compound of the metal of light reflex nature, and an anion couple, it is characterized by filling up the opening between semiconductor microcrystals with this electrolyte.

[Claim 17] The wet solar battery according to claim 16 whose metal of light reflex nature is silver or gold.

[Claim 18] The wet solar battery according to claim 16 or 17 whose matter which has an absorption function in the wavelength range of sunlight is either a ruthenium complex, chlorophyll or a rhodamine.

[Claim 19] The claim 16 in which the anion couple of a different oxidation state who performs quickly the reaction returned by emitting an electron, oxidizing by light and obtaining an electron contains an iodine ( $I^-/I_3^-$ ) ion couple, or a claim 18 is the wet solar battery of a publication either.

[Claim 20] The cathode electrode which consists of electrically conductive glass. The anode electrode which has the semiconductor layer which it counters [ layer ] with this cathode electrode, is prepared [ layer ], and made coloring matter stick to the front face of the minute crystal of a semiconductor on the surface of electrically conductive glass. The electrolyte which consists of an anion couple of two or more different oxidation states who performs quickly the reaction returned by emitting an electron, oxidizing by the light arranged inter-electrode [ these ], and obtaining an electron. It is the wet solar battery equipped with the above, and is characterized by filling up the opening during the titanium oxide crystal of a semiconductor layer with this electrolyte, while making an electrolyte distribute a silver halide, separating silver by irradiation of light, and reducing the permeability of light.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to improvement of the wet solar battery using especially the metaled (silver) plasmon effect about the wet solar battery which used the electrolyte.

[0002]

[Description of the Prior Art] Constituting an electrochemical solar battery using coloring matter is already proposed by em GURETSUERU and others (Michael Graetzel) (Development of a new type of solar cell based on sensitized, nanocrystalline, semiconducting films. Institute of Physical Chemistry II. Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne). The composition of this wet solar battery is explained using drawing 8. Drawing 8 (A) is a conceptual diagram explaining the composition and the principle of a wet solar battery, and drawing 8 (B) is the partial expansion conceptual diagram showing the structure of the coloring matter (dye) adsorption semiconductor layer used for this wet solar battery. Wet solar-battery 1' consists of a cathode electrode 10, this cathode electrode 10 and the anode electrode 20 which counters, and an electrolyte 30. The cathode electrode 10 forms the conductive layer 12 which consists of a tin oxide (SnO<sub>2</sub>) of light-transmission nature in the front face of glass 11, and is constituted. An electrolyte 30 is constituted including an iodine (in I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>: book specification, ^ shows anion) ion couple with the state of two or more different oxidization. The anode electrode 20 forms the conductive layer 22 which consists of a tin oxide of light-transmission nature in the front face of glass 21, forms the semiconductor layer 25 on it further, is constituted, and constitutes the photoelectrical pole (Photoanode). The semiconductor layer 25 makes the coloring matter 27 which becomes the front face of the minute crystal 26 of titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) from a ruthenium complex adsorb, and is constituted, and the opening during the titanium oxide crystal 26 is filled up with the aforementioned electrolyte 30.

[0003] By the incident light irradiated by the interface of the titanium oxide crystal 26, the coloring matter 27, and the electrolyte 30 of the semiconductor layer 25, three iodine (iodide: I<sup>-</sup>) ion of an electrolyte 30 emits electronic e<sup>-</sup> piece, and oxidizes to iodine (triiodide: I<sub>3</sub><sup>-</sup>) ion. By electric field, iodine (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) ion moves to the cathode electrode 10, receives electronic e<sup>-</sup> piece here, and is returned to iodine (I<sup>-</sup>) ion. That is, an electrolyte 30 acts as a oxidation reduction object.

[0004] The principle of operation of this solar battery 1 is further explained to a detail using drawing 9. Coloring matter is shown by the inside S of drawing. If light carries out incidence from the upper part of the anode electrode 20, in the interface which the coloring matter 27 by which the front face of the crystal 26 of titanium oxide was adsorbed, and an electrolyte 30 contact, three iodine (I<sup>-</sup>) ion in the electrolyte 30 excited by light will emit electronic e<sup>-</sup> piece, will oxidize, and will turn into high iodine (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) ion of the grade of oxidization. Electron e<sup>-</sup> is poured into a conducting sleeve exceeding the Fermi level of titanium oxide, shifts the titanium oxide crystal 26, and is taken out via a conductive layer 22 by excitation by light. It shifts to the above-mentioned active spot, it moving in the inside of an electrolyte 30, reaching the conductive layer 12 of the cathode electrode 10, reduction which obtains electronic e<sup>-</sup> piece here being performed, and the iodine (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) ion which changed into the high state of the grade of oxidization on the other hand being used as the iodine (I<sup>-</sup>) ion of three lows of the grade of oxidization.

[0005] Thus, the proposed wet solar battery can transform solar energy into electrical energy. However, most incident lights could not pass through the inside of the semiconductor layer 25, and this wet solar battery could not use an incident light effectively, but made the photoelectric conversion efficiency the low thing.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention aims at raising a photoelectric conversion efficiency in such a wet solar battery.

[0007] Furthermore, such a wet solar battery can be used for this invention as a windowpane, and when amount of insolation is large, it aims at offering the photochromic solar battery which can discover shading nature, can be useful

to reduction of a cooling load, can discover light-transmission nature when there is little amount of insolation, and can take in light indoors.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, invention of this application A cathode electrode and the anode electrode which counters with this cathode electrode, is prepared and has coloring matter on the front face of a conductive layer, In the wet solar battery which consists of electrolytes which have the anion couple of a different oxidation state who performs quickly the reaction returned by emitting an electron, oxidizing by the light arranged inter-electrode [ these ], and obtaining an electron The reflecting layer which consists of a metal with the high rate of a light reflex was prepared between the conductive layer of an anode electrode, and coloring matter. Moreover, in the above-mentioned wet solar battery, by light, the electron was emitted and this invention oxidized, and the anion couple of a different oxidation state who performs quickly the reaction returned by obtaining an electron is an iodine ( $I^-/I_3^-$ ) ion couple, and it used the metal with the high rate of a light reflex as silver or gold while it prepared the conductive layer which consists of a tin-oxide thin film in the electrode glass front face.

[0009] In order to solve the above-mentioned technical problem, furthermore, invention of this application The cathode electrode which prepared the conductive layer which consists of a tin oxide of light-transmission nature on the surface of glass, The anode electrode which has the reflecting layer which consists of a conductive layer which consists of a tin oxide of the light-transmission nature which it countered with this cathode electrode, was prepared, and was prepared on the surface of glass, and silver prepared on it, and the semiconductor layer which made coloring matter stick to the front face of the minute crystal of titanium oxide further prepared on it, By the light arranged inter-electrode [ these ], emit an electron, oxidize, and it consists of electrolytes which have the iodine ( $I^-/I_3^-$ ) ion couple of two or more different oxidation states who performs quickly the reaction returned by obtaining an electron. The opening during the titanium oxide crystal of the aforementioned semiconductor layer was filled up with the electrolyte, and the wet solar battery was constituted.

[0010] Moreover, the cathode electrode which prepared the conductive layer which invention of this application becomes from the tin oxide of light-transmission nature on the surface of glass, The anode electrode which has the conductive layer which consists of a tin oxide of the light-transmission nature which it countered with this cathode electrode, was prepared, and was prepared on the surface of glass, and the semiconductor layer which made coloring matter stick to the front face of the minute crystal of titanium oxide prepared on it, By the light arranged inter-electrode [ these ], emit an electron, oxidize, and it consists of electrolytes which distributed the iodine ( $I^-/I_3^-$ ) ion couple and silver of two or more different oxidation states to which the reaction returned by obtaining an electron is performed quickly. The opening during the titanium oxide crystal of the aforementioned semiconductor layer was filled up with this electrolyte, and the wet solar battery was constituted.

[0011] Furthermore, the cathode electrode which prepared the conductive layer which invention of this application becomes from the tin oxide of light-transmission nature on the surface of glass, The anode electrode which has the conductive layer which consists of a tin oxide of the light-transmission nature which it countered with this cathode electrode, was prepared, and was prepared on the surface of glass, and the semiconductor layer which made coloring matter stick to the front face of the minute crystal of titanium oxide prepared on it, By the light arranged inter-electrode [ these ], emit an electron, oxidize, and it consists of electrolytes which have two or more different iodine ( $I^-/I_3^-$ ) ion couples and silver compounds of an oxidation state which perform quickly the reaction returned by obtaining an electron. The opening during the titanium oxide crystal of a semiconductor layer was filled up with this electrolyte, and the wet solar battery was constituted.

[0012] Furthermore, this invention made the silver compound the silver halide in the above-mentioned wet solar battery.

[0013]

[Embodiments of the Invention] The composition is explained using drawing 1 which is drawing which explains typically the concept of the wet solar battery concerning this invention. this invention or the wet solar battery 1 to cut consists of a cathode electrode 10, this cathode electrode 10 and the anode electrode 20 which counters, and an electrolyte 30. The cathode electrode 10 forms the conductive layer 12 (0.5 micrometers) which consists of a tin oxide of light-transmission nature in the front face of glass 11, and is constituted. an electrolyte 30 -- for example, iodine and tetrapropylammonium --  $Io^-$  -- being able to consider as the ethylene glycol solution of DAIDO, by light, this solution emits an electron, oxidizes, and contains the iodine ( $I^-/I_3^-$ ) ion couple of two or more different oxidation states who performs quickly the reaction returned by obtaining an electron The iodine ( $I^-/I_3^-$ ) ion couple has the property in which emit an electron and oxidize quickly, and obtain an electron, it is returned by irradiation of sunlight, and the state of ionization changes. The layer 27 of the coloring matter which serves as further the conductive layer 22 (0.5 micrometers) which consists of a tin oxide of the light-transmission nature prepared in the front face of glass 21, and

the reflecting layer 23 which deposited the silver prepared on it from a ruthenium complex on it is formed, and the anode electrode 20 constitutes the photoelectrical pole. Coloring matter has the absorption function in the wavelength range of sunlight, and is made an excitation state by irradiation of light.

[0014] Since it is reflected by the reflecting layer 23 and the light which passed the layer 27 of coloring matter, without exciting coloring matter passes through the inside of the layer 27 of coloring matter again, the effective optical path length can increase, the opportunity irradiated by the interface of coloring matter 27 and an electrolyte 30 can increase, and the wet solar battery 1 of this composition can raise a photoelectric conversion efficiency.

[0015] [Example] The composition is explained using drawing 2 which is drawing which explains typically the concept of other wet solar batteries concerning this invention. Drawing 2 (A) is a \*\* type view explaining the composition and the principle of a wet solar battery, and drawing 2 (B) is the conceptual diagram expanding and showing the structure of the coloring matter (dye) adsorption semiconductor layer used for this wet solar battery. this invention or the wet solar battery 1 to cut consists of a cathode electrode 10, this cathode electrode 10 and the anode electrode 20 which counters, and an electrolyte 30. The cathode electrode 10 forms the conductive layer 12 which consists of a tin oxide of light-transmission nature in the front face of glass 11, and is constituted. By light, an electrolyte 30 emits an electron, oxidizes, and is constituted including the iodine ( $I^-/I_3^-$ ) ion couple of two or more different oxidation states who performs quickly the reaction returned by obtaining an electron. The anode electrode 20 forms the semiconductor layer 25 on it further with the conductive layer 22 which consists of a tin oxide of the light-transmission nature prepared in the front face of glass 21, and the reflecting layer 23 which deposited the silver prepared on it, is constituted, and constitutes the photoelectrical pole. The semiconductor layer 25 can make the coloring matter 27 which becomes the front face of the minute crystal 26 of titanium oxide from a ruthenium complex able to adsorb, and can be constituted, and the opening during the titanium oxide crystal 26 is filled up with the aforementioned electrolyte 30.

[0016] Since it is reflected by the reflecting layer 23 and the light which passed the semiconductor layer 25 passes through the inside of the semiconductor layer 25 again, the effective optical path length can increase, the opportunity irradiated by the interface of the titanium oxide crystal 26, coloring matter 27, and an electrolyte 30 can increase, and the wet solar battery 1 of this composition can raise photoelectrical efficiency.

[0017] The structure of the wet solar battery of further others has the almost same composition as the photo voltaic cell shown in drawing 2, and has the feature at the point of having distributed the silver particle in the electrolyte. That is, the silver particle with a particle size of 14nm is distributed by the electrolyte 30 of this invention. This particle is performing sensitization of the coloring matter which absorbs according to the surface-enhanced-Raman-scattering (SERS:Surface Enhancement Raman Scattering) effect. That is, it is the technique used for surface enhanced Raman scattering (SERS) mainly investigating a surface partial electron, a surface vibrational state, etc., and since one 104 to 106 times the intensity of this is obtained rather than the intensity of the usual Raman scattering, the degree measurement of exchange of the vibration spectrum about a ultralow-volume admolecule is attained, for example.

[0018] From past research etc., the feature of SERS can be shown as follows [ a degree ].

1. The rate of on-the-strength increase of Raman scattering by adsorption is 104-106, and a large thing.
2. As a system observed, the metal used as a ground is restricted to alkali metal, gold, silver, and copper, and be that an adsorbate is mainly electron-donative or a molecular ion with a pi-electron system or a unshared electron with electronic receptiveness.
3. In addition to the irregularity of 100nm of numbers, the irregularity of electronic level be required for a surface of metal from 10.

[0019] The coloring matter whose SERS system in this invention is an adsorbate is an electronic receptiveness pi-electron system, and since it has an unshared electron pair, possibility that SERS will happen from the case of above-mentioned 2. is large. A metaled localization plasmon is excited by irradiating the light which had the existing vibration frequency by such SERS. By resonating with this plasmon, the amplitude of the electromagnetic field which act on an admolecule increases. Raman scattering is produced when electromagnetic field act to the place where the atomic nucleus is vibrating. Therefore, Raman scattering of an admolecule is started by increase of electromagnetic field. Furthermore, as a result, the surface plasmon in the vibration frequency which carried out the Raman shift is excited and emitted, and is observed as the scattered light. The effect of increase of the amplitude of this electromagnetic field will be effective against both incident light and scattered light by the product, and the absorbance of coloring matter will go up.

[0020] Furthermore, although the artificer was considered to be the same principle as such SERS, he found that the field strength of the local field (Local Field) went up, and the absorption coefficient of the near increased by leaps and bounds by existence of silver. That is, the wavelength of light is taken for this phenomenon along a horizontal axis, and it explains to a vertical axis using drawing 3 which shows the experimental result which took the amount of coloring

matter, and the silver amount for the amount of optical absorptions to light wave length in the parameter. the wet solar battery in this example of an experiment -- a semiconductor-electrode portion -- titanium oxide -- an electrolyte -- 0.06 mols of iodine, and tetrapropylammonium --  $\text{I}^-$  -- the ruthenium complex (cis-(NCS)<sub>2</sub>bis(4, 4'-dicarboxy-2, 2'-bipyridine)-ruthenium (II) dye) is used for the sensitizing-dye portion for the DAIDO 0.5mol ethylene glycol solution (ethanol, an acetonitrile, etc. can be used as a solvent in addition to ethylene glycol), respectively This wet solar battery is constituted by the multilayer and let it in order be the titanium oxide layer (10 micrometers) and electrolyte solution layer (2 micrometers) to which glass, a transparent electrode (about 0.5 micrometers of tin oxides), and coloring matter were made to stick, a transparent electrode (about 0.5 micrometers of tin oxides), and glass. Furthermore, as a silver particle, that whose particle size is an average of 14nm is used. The curve Ag in drawing shows the optical absorption by silver, and A shows the optical absorption by coloring matter. In this example of an experiment, in Ag1, g and Ag4 is [ the addition of the silver per electrode 1Cm<sup>2</sup> of g and Ag3 ] 3.1microg g and Ag2, and, for A1, as for g and A3, g and A4 are [ the addition of the coloring matter per electrode 1Cm<sup>2</sup> / g and A2 ] 0.77microg. [ 1.4micro ] [ 0.46micro ] [ 0.29micro ] [ 7.1micro ] [ 4.8micro ] [ If an addition is increased when silver is added as shown in drawing, absorption will increase and the peak of absorption will arise [ about 470-480nm ]. If coloring matter also increases an addition, while similarly absorption will increase, the peak of absorption is produced in 560-540nm.

[0021] The optical absorption using both silver and coloring matter is explained using drawing 4 in comparison with the case of only silver. In drawing, a horizontal axis shows the wavelength of light, and a vertical axis shows the amount of optical absorptions. The curve Ag in drawing shows the optical absorption at the time of adding only silver, and Curve A shows the optical absorption at the time of adding silver and coloring matter. In this example of an experiment, the addition of the silver per electrode 1Cm<sup>2</sup> is 7.1microg, and, as for the addition of the coloring matter per electrode 1Cm<sup>2</sup>, for g and A2, g and A4 are [ A1 / g and A3 ] 0.077microg. [ 1.4micro ] [ 0.46micro ] [ 0.29micro ] As mentioned above, when the silver and coloring matter which are shown in the curve A of drawing 4 are used as compared with the case of only the coloring matter shown in the curve A of drawing 3, the amount of optical absorptions can be increased sharply. Therefore, the wet solar battery of this invention can raise a photoelectric conversion efficiency sharply.

[0022] Next, the reason which can raise the generating efficiency by the photoluminescence effect produced by having made silver exist is explained. If sunlight is irradiated as shown in drawing 5, coloring matter will be excited, and will shift to an excitation state from a ground state, a part will serve as heat loss, and the energy equivalent to the difference of the remaining states will be taken out as electrical energy. Although the excitation state level in coloring matter is slight small as shown in the curve D of drawing 6 and the sunlight energy which can be used for power generation is slight when silver does not exist, if silver is made to exist, the sunlight energy which the excitation state level in coloring matter becomes remarkably large, and can be used for power generation as shown in the curve A of drawing 6 will become large.

[0023] The generating efficiency of the wet solar battery concerning this invention which added silver can be made into about 15 - 26% to the generating efficiency of the wet solar battery using conventional coloring matter being about 10%.

[0024] Furthermore, the composition is explained using drawing 7 which is drawing which explains the concept of the wet solar battery of other form typically. Drawing 7 (A) is drawing explaining a state when sunlight intensity is weak, and drawing 7 (B) is drawing explaining a state when sunlight intensity is strong. By light, the wet solar battery 1 concerning this invention emits an electron, oxidizes, and has the feature in two points of the sensitization of the coloring matter which is made to distribute a silver halide and absorbs according to the photochromic property and photochromic surface-enhanced-Raman-scattering (SERS) effect in the electrolyte 30 including the anion couple of two or more different oxidation states who performs quickly the reaction returned by obtaining an electron.

[0025] this invention or the wet solar battery 1 to cut consists of an anode electrode 20 in which the coloring matter which consists of the cathode electrode 10, this cathode electrode 10, and a ruthenium complex (optical-absorption object) that counters has adsorbed titanium oxide (semiconductor) of an ultrafine particle, and an electrolyte 30 with which the silver bromide (AgBr) was distributed. In detail, the cathode electrode 10 forms the conductive layer 12 which consists of a tin oxide of light-transmission nature in the front face of glass 11, and is constituted. By light, an electrolyte 30 emits an electron, oxidizes, and a silver bromide is distributed and it is constituted while the iodine ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) ion couple of two or more different oxidation states who performs quickly the reaction returned by obtaining an electron is included. The anode electrode 20 forms the semiconductor layer 25 the conductive layer 22 which consists of a tin oxide of the light-transmission nature prepared in the front face of glass 21, and on it, is constituted, and constitutes the photoelectrical pole. The semiconductor layer 25 makes the coloring matter 27 which becomes the front face of the minute crystal 26 of titanium oxide from a ruthenium complex adsorb, and is constituted, and the opening during the titanium oxide crystal 26 is filled up with the aforementioned electrolyte 30.

[0026] When a solar incident light is weak, as shown in drawing 7 (A), photochromism does not happen, but it is not decomposed, but distributes in an electrolyte 30, and a silver bromide has light-transmission nature. Therefore, as for the energy of an incident light, a part is used for power generation, and the most passes.

[0027] When a solar incident light is strong, as shown in drawing 7 (B), photochromism arises, a silver bromide is disassembled into silver (Ag) and a bromine (Br), and silver deposits. Therefore, with the silver with which the coloring matter 27 of the semiconductor layer 25 deposited, SERS sensitization is carried out and an absorption coefficient increases. As a result, the efficiency of a system can be gathered. Although the silver bromide was used in this invention as matter which produces photochromism, the halogenation metal which produces other photochromism, such as a silver chloride (AgCl), a silver iodide (AgI), and a silver bromide (AgBr), for example can also be used.

[0028] Therefore, since a windowpane can change to the dark color and it not only can generate electricity by sunlight, but it can restrict the intensity of radiation to the interior of a room in the strong summer of sunlight with depositing silver when using the multiple glass incorporating such a wet solar battery as a windowpane, a cooling load can be reduced. On the other hand, a windowpane cannot change but can secure the intensity of radiation to the interior of a room in the weak winter of sunlight.

[0029] Although explanation of each above-mentioned example explained the reaction returned by emitting an electron, oxidizing by light and obtaining an electron taking the case of the iodine ( $I^{\wedge}/I3^{\wedge}$ ) ion couple as an anion couple of two or more different oxidation states who carries out quickly, between the states of two or more oxidation which changes with irradiation of light and electronic supplies can be used as an electrolyte, if it is the couple of an anion who changes quickly. As an anion couple who has such character, there are anion couples other than iodine ( $I^{\wedge}/I3^{\wedge}$ ), such as a bromine ( $Br2^{\wedge}/Br^{\wedge}$ ), chlorine ( $ClO^{\wedge}/Cl^{\wedge}$ ), and  $HIO+H^{**}/I^{\wedge}+H2O$  ("\*\*" shows plus ion here). The grade of ionization serves as  $I>Br>Cl$ .

[0030] Furthermore, it is checked that that it can use as coloring matter has the sensitization effect under existence of a metal by using the gold other than silver for the wavelength range of sunlight as a metal that what is necessary is just the matter with which an absorption function is improved, and there are the chlorophyll and rhodamine other than a ruthenium complex as coloring matter.

[0031]

[Effect of the Invention] Since the first invention prepared the reflecting layer in the anode electrode, it can reflect an incident light in a semiconductor layer side by this reflecting layer, can enlarge the effective optical path length, and can raise a photoelectric conversion efficiency. Furthermore, by using a reflecting layer as silver and forming a minute island, according to the SERS effect, an absorbance can be raised and a photoelectric conversion efficiency can be raised as a whole.

[0032] While according to the 2nd invention being able to scatter an incident light, being able to lengthen the effective optical path length and being able to raise a photoelectric conversion efficiency with the silver distributed in the electrolyte, with silver, the SERS effect can be demonstrated, an absorbance can be raised and a photoelectric conversion efficiency can be raised as a whole.

[0033] Since a silver halide exists in an electrolyte with light-transmission nature when there is little quantity of light which can restrict the quantity of light which deposits silver from a silver halide and raises the rate of photo electric translation like the 2nd invention when the quantity of light which carries out incidence is big, and to penetrate, and it not only can carry out things, but carries out another side incidence according to the 3rd invention, reduction in the quantity of light can be lessened.

---

[Translation done.]



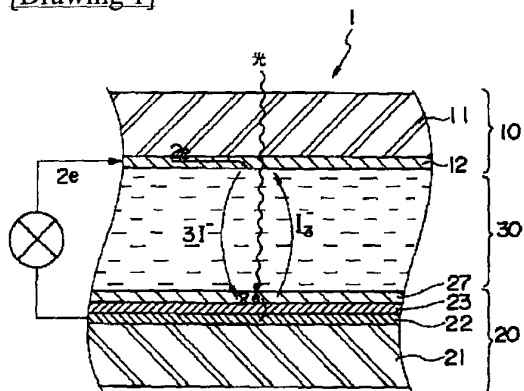
\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

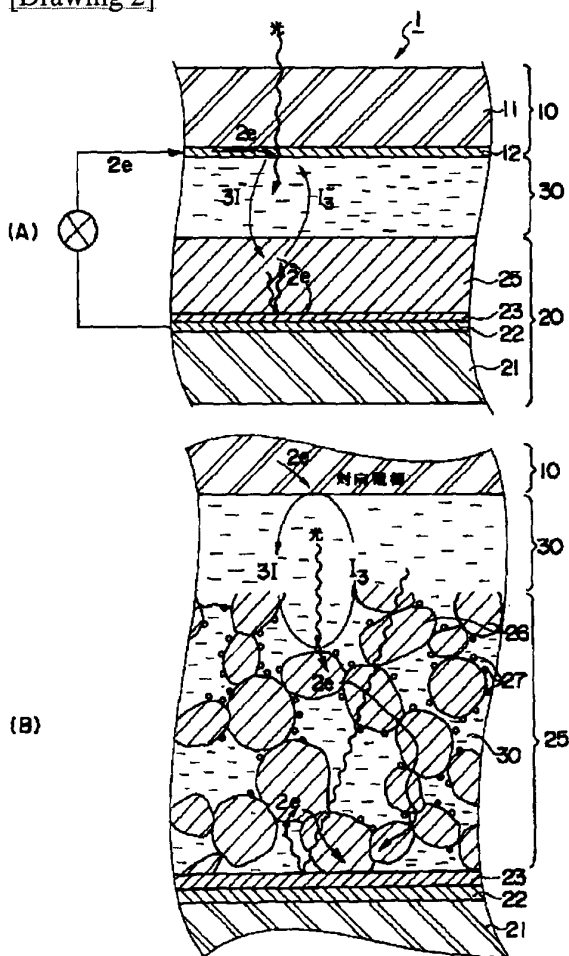
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

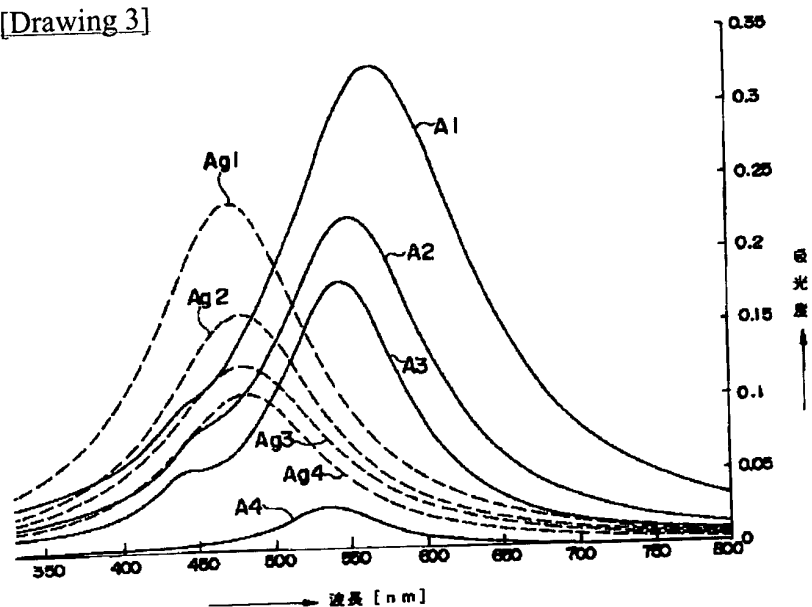
[Drawing 1]



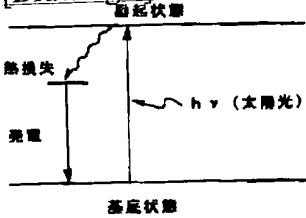
[Drawing 2]



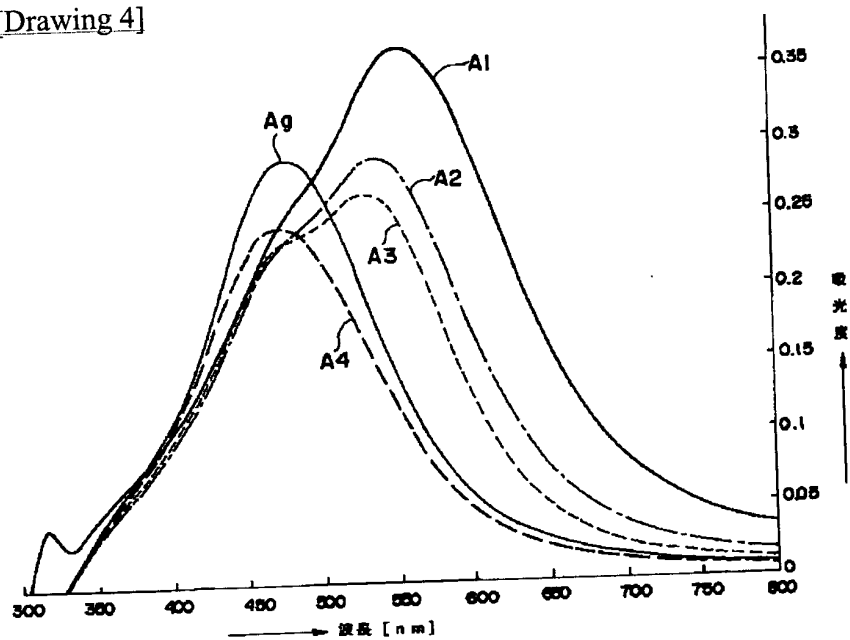
[Drawing 3]



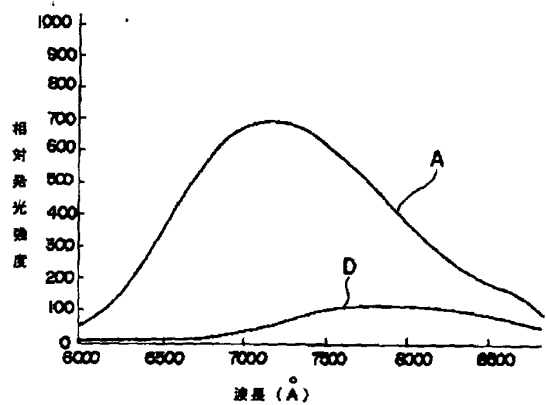
[Drawing 5]



[Drawing 4]

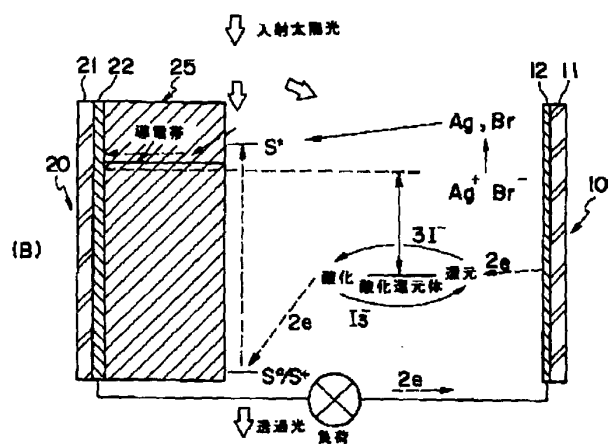
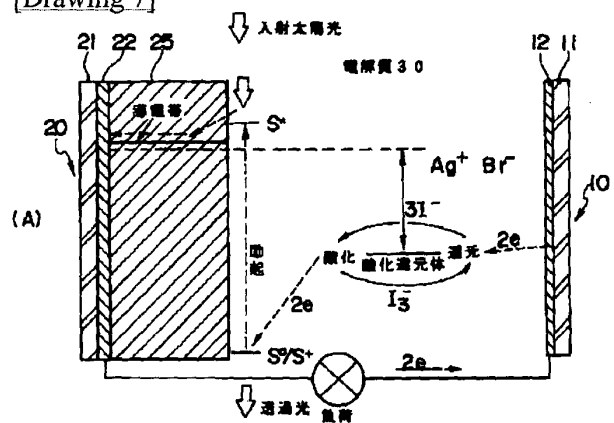


[Drawing 6]

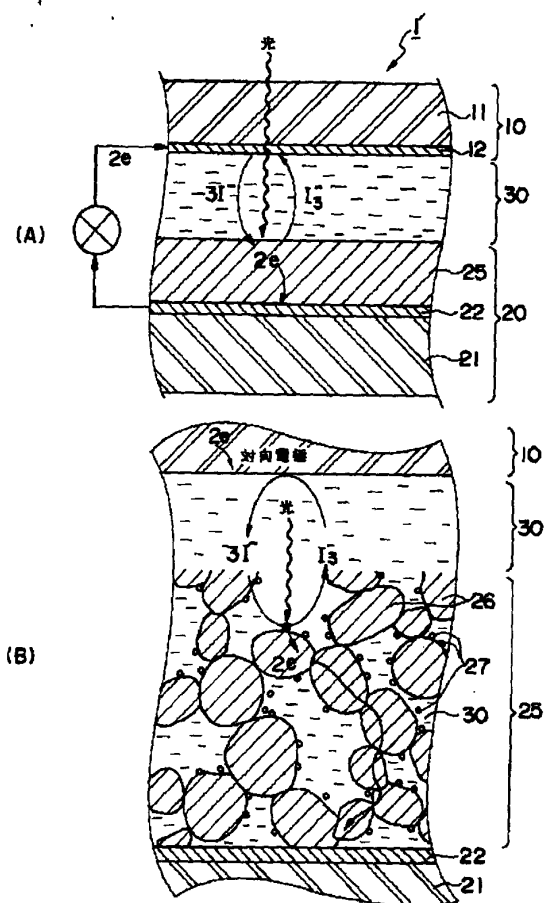


測定器の限界感度をゼロとして、測定器の示す光強度

[Drawing 7]

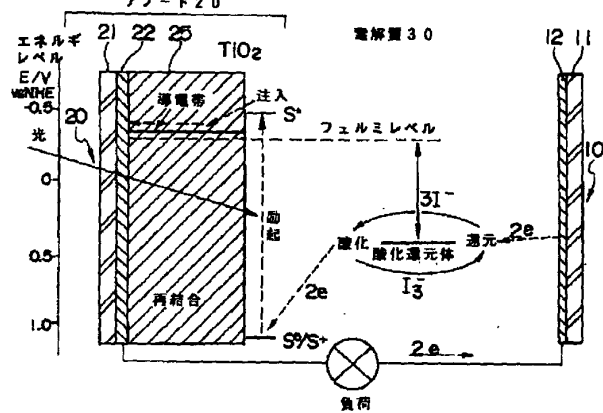


[Drawing 8]



[Drawing 9]

77-120



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 5 9 9 4 3

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 10 月 3 日

(51) Int. Cl. <sup>a</sup>

H 0 1 M 14/00

H 0 1 L 31/04

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 14/00

H 0 1 L 31/04

P

Z

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 0 O L

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 6 2 7 7 8

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 3 月 19 日

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸 1 丁目 5 番 20 号

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号

(71) 出願人 596038191

山田 興一

東京都港区虎ノ門五丁目 5 番 8 号

(72) 発明者 山田 興一

東京都港区虎ノ門五丁目 5 番 8 号

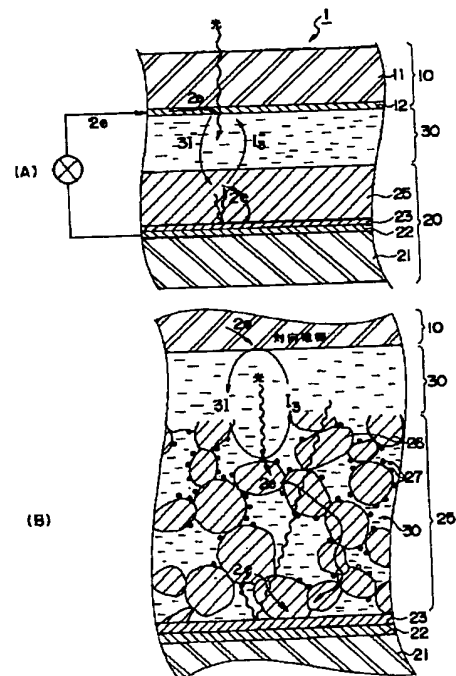
(74) 代理人 弁理士 沼形 義彰 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 湿式太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 湿式太陽電池の光電変換効率を向上させる。

【解決手段】 ガラス 1 1 の表面に光透過性導電層 1 2 を設けたカソード電極 1 0 と、該カソード電極 1 0 と対向して設けられガラス 2 1 の表面に光透過性の導電層 2 2 と銀からなる反射層 2 3 と表面にルテニウム錯体からなる色素を吸着した微小な酸化チタン結晶からなる半導体層 2 5 と、両電極間に配置した光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる複数の酸化状態のヨウ素 ( $I^- / I_3^-$  :  $I^-$  はイオンを示す) イオンカップルを有する電解質 3 0 とからなる湿式太陽電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カソード電極と、このカソード電極と対向して設けられ導電性層の表面に色素を有するアノード電極と、これらの電極間に配置され光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる複数の酸化状態の陰イオンカップルを有する電解質とから構成される湿式太陽電池において、アノード電極の導電性層の表面に光反射率の高い金属からなる反射層を設けたことを特徴とする湿式太陽電池。

【請求項 2】 アノード電極またはカソード電極が光透過性物質の表面に導電性層を設けて構成される請求項 1 記載の湿式太陽電池。

【請求項 3】 導電性層が酸化錫薄膜である請求項 2 記載の湿式太陽電池。

【請求項 4】 光透過性物質がガラスである請求項 2 または請求項 3 記載の湿式太陽電池。

【請求項 5】 色素がアノード電極の表面に設けられた導電性層の上に層状に設けられている請求項 2 ないし請求項 4 のいずれか記載の湿式太陽電池。

【請求項 6】 色素がアノード電極の導電性層表面に設けられた半導体の微小な結晶の周面に吸着されている請求項 2 ないし請求項 4 のいずれか記載の湿式太陽電池。

【請求項 7】 半導体が酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ )、酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) のいずれかである請求項 6 記載の湿式太陽電池。

【請求項 8】 光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる酸化状態の陰イオンカップルがヨウ素 ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  :  $^-$  は陰イオンを示す) イオンカップルからなる請求項 7 記載の湿式太陽電池。

【請求項 9】 光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる酸化状態の陰イオンカップルが臭素 ( $\text{Br}^{2-}/\text{Br}^-$ )、塩素 ( $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$ ) などのハロゲンカップルである請求項 8 記載の湿式太陽電池。

【請求項 10】 光反射率の高い金属が銀または金である請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか記載の湿式太陽電池。

【請求項 11】 導電性ガラスからなるカソード電極と、このカソード電極と対向して設けられ導電性ガラスの表面に半導体の微小な結晶の表面に色素を吸着させた半導体層を有するアノード電極と、これらの電極間に配置された光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる複数の酸化状態の陰イオンカップルを有する電解質とからなる湿式太陽電池において、電解質中に光反射率の高い金属の微細粒子を分散せるとともに前記半導体微結晶間の空隙にこの電解質を充填したことを特徴とする湿式太陽電池。

【請求項 12】 導電性ガラスがガラスの表面に酸化錫薄膜を設けて構成された請求項 11 記載の湿式太陽電池

池。

【請求項 13】 光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる複数の酸化状態の陰イオンカップルがヨウ素 ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) イオンカップルからなる請求項 12 記載の湿式太陽電池。

【請求項 14】 光反射率の高い金属が銀または金である請求項 11 ないし請求項 13 のいずれか記載の湿式太陽電池。

【請求項 15】 半導体が酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ )、酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) のいずれかである請求項 11 ないし請求項 14 のいずれか記載の湿式太陽電池。

【請求項 16】 導電性ガラスからなるカソード電極と、このカソード電極と対向して設けられ導電性ガラスの表面に半導体の表面に太陽光の波長範囲に吸収機能を持つ物質を吸着した半導体層を有するアノード電極と、これらの電極間に配置された光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる酸化状態の陰イオンカップルを含む電解質とからなる湿式太陽電池において、電解質に光反射性の金属と陰イオンカップルとの化合物を分散せるとともに半導体微結晶間の空隙にこの電解質を充填したことを特徴とする湿式太陽電池。

【請求項 17】 光反射性の金属が銀または金である請求項 16 記載の湿式太陽電池。

【請求項 18】 太陽光の波長範囲に吸収機能を持つ物質がルテニウム錯体またはクロロフィルもしくはローダミンのいずれかである請求項 16 または請求項 17 記載の湿式太陽電池。

【請求項 19】 光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる酸化状態の陰イオンカップルがヨウ素 ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) イオンカップルを含む請求項 16 ないし請求項 18 のいずれか記載の湿式太陽電池。

【請求項 20】 導電性ガラスからなるカソード電極と、このカソード電極と対向して設けられ導電性ガラスの表面に半導体の微小な結晶の表面に色素を吸着させた半導体層を有するアノード電極と、これらの電極間に配置された光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる複数の酸化状態の陰イオンカップルからなる電解質とからなる湿式太陽電池において、電解質にハロゲン化銀を分散せるとともに半導体層の酸化チタン結晶間の空隙に該電解質を充填し、光の照射によって銀を遊離し光の透過率を低下させることを特徴とする湿式太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、電解質を用いた湿式の太陽電池に関し、とくに金属（銀）のプラズモン効果を利用した湿式太陽電池の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】色素を用いて電気化学的な太陽電池を構成することが、既にエム・グレッツェル (Michael Graetzel) らによって提案されている (Development of a new type of solar cell based on sensitized, nanocrystalline, semiconducting films. Institute of Physical Chemistry II, Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne)。この湿式太陽電池の構成を図8を用いて説明する。図8(A)は、湿式太陽電池の構成および原理を説明する概念図であり、図8(B)は、この湿式太陽電池に用いる色素 (dye) 吸着半導体層の構造を示す部分拡大概念図である。湿式太陽電池1は、カソード電極10と、このカソード電極10と対向するアノード電極20と、電解質30とから構成される。カソード電極10は、ガラス11の表面に光透過性の酸化錫 ( $\text{SnO}_2$ ) からなる導電性層12を設けて構成される。電解質30は、異なる複数の酸化の状態を持つヨウ素 ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ; 本明細書においては、 $^-$ は陰イオンを示す) イオンカップルを含んで構成される。アノード電極20は、ガラス21の表面に光透過性の酸化錫からなる導電性層22を設けさらにその上に半導体層25を設けて構成され、光電極 (Photoanode) を構成している。半導体層25は、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) の微小な結晶26の表面にルテニウム錯体からなる色素27を吸着させて構成され、酸化チタン結晶26間の空隙には、前記電解質30が充填される。

【0003】半導体層25の酸化チタン結晶26と色素27と電解質30の界面に照射された入射光によって電解質30のヨウ素 (iodide:  $\text{I}^-$ ) イオン3個が電子e2個を放出してヨウ素 (triiodide:  $\text{I}_3^-$ ) イオンに酸化される。ヨウ素 ( $\text{I}_3^-$ ) イオンは電界によってカソード電極10へ移動してここで電子e2個を受けとってヨウ素 ( $\text{I}^-$ ) イオンに還元される。すなわち、電解質30は酸化還元体として作用する。

【0004】この太陽電池1の動作原理を図9を用いてさらに詳細に説明する。図中Sは色素を示している。アノード電極20の上から光が入射すると、酸化チタンの結晶26の表面に吸着された色素27と電解質30が接触する界面では、光によって励起された電解質30中のヨウ素 ( $\text{I}^-$ ) イオン3個が電子e2個を放出して酸化され酸化の程度の高いヨウ素 ( $\text{I}_3^-$ ) イオンとなる。電子eは光による励起によって酸化チタンのフェルミレベルを超えて導電帯に注入され酸化チタン結晶26を移行して導電層22を経由して取り出される。一方、酸化の程度の高い状態となったヨウ素 ( $\text{I}_3^-$ ) イオンは電解質30中を移動してカソード電極10の導電層12に達し、ここで電子e2個を得る還元が行われて酸化の程度の低い3個のヨウ素 ( $\text{I}^-$ ) イオンとされて前述の活性点へ移行する。

【0005】このように、提案された湿式太陽電池は、

太陽エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。しかしながら、この湿式太陽電池は、入射光のほとんどが半導体層25中を通過してしまい、入射光を有効に利用することができず、光電変換効率を低いものとしていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような湿式太陽電池において、光電変換効率を向上させることを目的とする。

【0007】さらに、本発明は、このような湿式太陽電池を窓ガラスとして用いることができ、日照量が多いときには遮光性を発現して冷房負荷の低減に役立ち、日照量の少ないときには光透過性を発現して光を室内に取り入れることができるフォトクロミック太陽電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、この出願の発明は、カソード電極と、このカソード電極と対向して設けられ導電性層の表面に色素を有するアノード電極と、これらの電極間に配置された光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる酸化状態の陰イオンカップルを有する電解質とから構成される湿式太陽電池において、アノード電極の導電性層と色素の間に光反射率の高い金属からなる反射層を設けた。また、この発明は、上記湿式太陽電池において、電極ガラス表面に酸化錫薄膜からなる導電性層を設けるとともに、光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる酸化状態の陰イオンカップルがヨウ素 ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) イオンカップルであり、光反射率の高い金属を銀または金とした。

【0009】さらに、上記課題を解決するために、この出願の発明は、ガラスの表面に光透過性の酸化錫からなる導電層を設けたカソード電極と、このカソード電極と対向して設けられガラスの表面に設けた光透過性の酸化錫からなる導電層とその上に設けた銀からなる反射層とさらにその上に設けた酸化チタンの微小な結晶の表面に色素を吸着させた半導体層を有するアノード電極と、これらの電極間に配置された光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる複数の酸化状態のヨウ素 ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) イオンカップルを有する電解質とから構成され、前記半導体層の酸化チタン結晶間の空隙に電解質を充填して湿式太陽電池を構成した。

【0010】また、この出願の発明は、ガラスの表面に光透過性の酸化錫からなる導電層を設けたカソード電極と、このカソード電極と対向して設けられガラスの表面に設けた光透過性の酸化錫からなる導電層とその上に設けた酸化チタンの微小な結晶の表面に色素を吸着させた半導体層を有するアノード電極と、これらの電極間に配

置された光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる複数の酸化状態のヨウ素 ( $I^{\sim}/I_3^{\sim}$ ) イオンカップルと銀を分散した電解質とから構成され、前記半導体層の酸化チタン結晶間の空隙にこの電解質を充填して湿式太陽電池を構成した。

【0011】さらに、この出願の発明は、ガラスの表面に光透過性の酸化錫からなる導電性層を設けたカソード電極と、このカソード電極と対向して設けられガラスの表面に設けた光透過性の酸化錫からなる導電層とその上に設けた酸化チタンの微小な結晶の表面に色素を吸着させた半導体層を有するアノード電極と、これらの電極間に配置された光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる複数の酸化状態のヨウ素 ( $I^{\sim}/I_3^{\sim}$ ) イオンカップルおよび銀化合物とを有する電解質とから構成され、半導体層の酸化チタン結晶間の空隙にこの電解質を充填して湿式太陽電池を構成した。

【0012】さらに、この発明は、上記湿式太陽電池において、銀化合物をハロゲン化銀とした。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明にかかる湿式太陽電池の概念を模式的に説明する図である図1を用いてその構成を説明する。本発明にかかる湿式太陽電池1は、カソード電極10と、このカソード電極10と対向するアノード電極20と、電解質30とから構成される。カソード電極10は、ガラス11の表面に光透過性の酸化錫からなる導電性層12 (0.5  $\mu$ m) を設けて構成される。電解質30は、例えば、ヨウ素およびテトラプロピルアンモニウムイオダイドのエチレングリコール溶液とすることができ、この溶液は、光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる複数の酸化状態のヨウ素 ( $I^{\sim}/I_3^{\sim}$ ) イオンカップルを含んでいる。ヨウ素 ( $I^{\sim}/I_3^{\sim}$ ) イオンカップルは、太陽光の照射によって電子を放出して迅速に酸化され電子を得て還元されてイオン化の状態が変化する性質を有している。アノード電極20は、ガラス21の表面に設けた光透過性の酸化錫からなる導電性層22 (0.5  $\mu$ m) とその上に設けた銀を蒸着した反射層23とさらにその上にルテニウム錯体からなる色素の層27が形成されて光電極を構成している。色素は、太陽光の波長範囲に吸収機能を有しており、光の照射によって励起状態にされる。

【0014】この構成の湿式太陽電池1は、色素の層27を色素を励起せずに通過した光が反射層23で反射され再度色素の層27中を通過するので有効光路長が増加し、色素27と電解質30の界面に照射される機会が増加して光電変換効率を向上させることができる。

【0015】

【実施例】本発明にかかる他の湿式太陽電池の概念を模

式的に説明する図である図2を用いてその構成を説明する。図2 (A) は、湿式太陽電池の構成および原理を説明する模式図であり、図2 (B) は、この湿式太陽電池に用いる色素 (dye) 吸着半導体層の構造を拡大して示す概念図である。本発明にかかる湿式太陽電池1は、カソード電極10と、このカソード電極10と対向するアノード電極20と、電解質30とから構成される。カソード電極10は、ガラス11の表面に光透過性の酸化錫からなる導電性層12を設けて構成される。電解質30は、光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる複数の酸化状態のヨウ素 ( $I^{\sim}/I_3^{\sim}$ ) イオンカップルを含んで構成される。アノード電極20は、ガラス21の表面に設けた光透過性の酸化錫からなる導電性層22とその上に設けた銀を蒸着した反射層23とさらにその上に半導体層25を設けて構成され、光電極を構成している。半導体層25は、酸化チタンの微小な結晶26の表面にルテニウム錯体からなる色素27を吸着させて構成することができ、酸化チタン結晶26間の空隙には、前記電解質30が充填される。

【0016】この構成の湿式太陽電池1は、半導体層25を通過した光が反射層23で反射され再度半導体層25中を通過するので有効光路長が増加し、酸化チタン結晶26と色素27と電解質30の界面に照射される機会が増加して光電効率を向上させることができる。

【0017】さらに他の湿式太陽電池の構造は、図2に示される湿式電池とほぼ同様な構成を有しており、電解質中に銀微粒子を分散させた点に特徴を有する。すなわち、本発明の電解質30には、例えば粒径14nmの銀微粒子が分散されている。この微粒子は、表面増強ラマン散乱 (SERS: Surface Enhancement Raman Scattering) 効果によって吸収を行う色素の増感を行っている。すなわち、表面増強ラマン散乱 (SERS) は、主として表面の局所電子および振動状態などを調べるのに用いられる手法であり、通常のラマン散乱の強度よりも  $10^4 \sim 10^6$  倍の強度が得られるので、例えば極微量吸着分子についての振動スペクトルの交換度測定が可能になる。

【0018】既往の研究などから、SERSの特徴は次の以下の様に示すことができる。

1. 吸着によるラマン散乱の強度増大率は、 $10^4 \sim 10^6$ と大きいこと。
2. 観測される系としては、下地となる金属はアルカリ金属、金、銀、銅に限られ、吸着物質は主として電子供与性または電子受容性の有る  $\pi$  電子系または非共有電子を持つ分子・イオンであること。
3. 金属表面には、10から数100nmの凹凸に加え、電子レベルの凹凸が必要であること。

【0019】本発明におけるSERS系は、吸着物質である色素が電子受容性  $\pi$  電子系でありかつ非共有電子対



を持つので、上記2.の場合よりSERSが起こる可能性が大きくなっている。このようなSERSによって、有る振動数を持った光を照射することによって金属の局在プラズモンが励起される。このプラズモンと共鳴することによって、吸着分子に作用する電磁場の振幅が増大する。ラマン散乱は原子核が振動しているところへ電磁場が作用することによって生じる。したがって電磁場の増大によって、吸着分子のラマン散乱が起こされる。さらに、その結果、ラマンシフトした振動数での表面プラズモンが励起され放出されて散乱光として観測される。この電磁場の振幅の増大の効果が入射光および散乱光の両者に積で利き、色素の吸光度が上がることとなる。

【0020】さらに、発明者は、このようなSERSと同様の原理と考えられるが、銀の存在によってローカルフィールド(Local Field)の電界強度が上がり、その近傍の吸収係数が飛躍的に増大することを見つけた。すなわち、この現象を横軸に光の波長をとり縦軸に光波長に対する光吸収量を色素の量および銀の量をパラメータにとった実験結果を示す図3を用いて説明する。この実験例での湿式太陽電池には、半導体電極部分に酸化チタンを、電解質にヨウ素0.06molおよびテトラプロピルアンモニウムイオダイド0.5molのエチレングリコール溶液(溶媒としてエチレングリコール以外にエタノール、アセトニトリル等を用いることができる)を、増感色素部分にルテニウム錯体(cis-(NCS)<sub>2</sub>bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)-ruthenium(II)dye)をそれぞれ用いている。この湿式太陽電池は、多層に構成されており、順に、ガラス、透明電極(酸化錫約0.5μm)、色素を吸着させた酸化チタン層(10μm)、電解質液層(2μm)、透明電極(酸化錫約0.5μm)、ガラスとされている。さらに、銀の粒子としては、粒径が平均14nmのものを用いている。図中曲線Agは銀による光吸収を示し、Aは色素による光吸収を示す。この実験例では、電極1Cm<sup>2</sup>当たりの銀の添加量は、Ag1では7.1μg、Ag2では4.8μg、Ag3は3.8μg、Ag4は3.1μgであり、電極1Cm<sup>2</sup>当たりの色素の添加量は、A1は1.4μg、A2は0.46μg、A3は0.29μg、A4は0.77μgである。図に示すように、銀を添加した場合添加量を増すと吸収が増大し470~480nm近傍に吸収のピークが生じる。同様に、色素も、添加量を増すと吸収が増大するとともに吸収のピークは560~540nmに生じる。

【0021】銀と色素の両者を用いた光吸収を銀のみの場合と比較した図4を用いて説明する。図において横軸は光の波長を示し、縦軸は光吸収量を示す。図中曲線Agは銀のみを添加した場合の光吸収を示し、曲線Aは銀および色素を添加した場合の光吸収を示す。この実験例では、電極1Cm<sup>2</sup>当たりの銀の添加量は7.1μgであり、電極1Cm<sup>2</sup>当たりの色素の添加量は、A1が

1.4μg、A2が0.46μg、A3が0.29μg、A4が0.77μgである。以上のように、図3の曲線Aに示される色素のみの場合に比較して、図4の曲線Aに示される銀と色素を用いた場合は、光吸収量を大幅に増大させることができる。したがって、この発明の湿式太陽電池は光電変換効率を大幅に向上させることができる。

【0022】次に、銀を存在させたことによって生じるフォトルミネッセンス効果による発電効率を向上させることができる理由について説明する。図5に示すように、太陽光が照射されると、色素は励起されて基底状態から励起状態に移行し、一部が熱損失となって、残りの状態の差に相当するエネルギーが電気エネルギーとして取り出される。銀が存在しない場合は、図6の曲線Dに示すように色素内の励起状態レベルは小さく、発電に利用できる太陽光エネルギーはわずかであるが、銀を存在させると、図6の曲線Aに示すように色素内の励起状態レベルは著しく大きくなり発電に利用できる太陽光エネルギーは大きくなる。

【0023】従来の色素を用いた湿式太陽電池の発電効率が10%程度であるのに対し、銀を添加した本発明にかかる湿式太陽電池の発電効率は15~26%程度とすることができる。

【0024】さらに、他の形式の湿式太陽電池の概念を模式的に説明する図である図7を用いてその構成を説明する。図7(A)は、太陽光強度が弱いときの状態を説明する図であり、図7(B)は、太陽光強度が強いときの状態を説明する図である。この発明にかかる湿式太陽電池1は、光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる複数の酸化状態の陰イオンカップルを含む電解質30中にハロゲン化銀を分散させてそのフォトクロミックの性質と表面増強ラマン散乱(SERS)効果によって吸収を行う色素の増感の2点に特徴を有する。

【0025】本発明にかかる湿式太陽電池1は、カソード電極10と、このカソード電極10と対向するルテニウム錯体(光吸収体)からなる色素が吸着された超微粒子の酸化チタン(半導体)を有するアノード電極20と、臭化銀(AgBr)が分散された電解質30とから構成される。詳細には、カソード電極10は、ガラス11の表面に光透過性の酸化錫からなる導電性層12を設けて構成される。電解質30は、光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる複数の酸化状態のヨウ素(I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>)イオンカップルを含むとともに臭化銀が分散されて構成される。アノード電極20は、ガラス21の表面に設けた光透過性の酸化錫からなる導電性層22とその上に半導体層25を設けて構成され、光電極を構成している。半導体層25は、酸化チタンの微小な結晶26の表面にルテニウム錯体からなる色素27を吸着させて構成され、酸化チタン

結晶 26 間の空隙には、前記電解質 30 が充填される。

【0026】太陽入射光が弱いときには、図 7 (A) に示すようにフォトリミズムは起こらず臭化銀は分解されず電解質 30 中に分散され光透過性がある。したがって入射光のエネルギーは一部が発電に使用されそのほとんどは通過する。

【0027】太陽入射光が強いときには、図 7 (B) に示すようにフォトリミズムが生じて、臭化銀は銀 (Ag) と臭素 (Br) に分解されて銀が析出する。したがって、半導体層 25 の色素 27 が析出した銀によって SERS 増感され吸収係数が増大する。その結果系の効率を上げることができる。この発明では、フォトリミズムを生じる物質として臭化銀を用いたが、例えば塩化銀 (AgCl)、ヨウ化銀 (AgI)、臭化銀 (AgBr) などの他のフォトリミズムを生じるハロゲン化金属を用いることもできる。

【0028】したがって、このような湿式太陽電池を組み込んだ複層ガラスを窓ガラスとして用いるときには、太陽光で発電をすることができるばかりでなく、太陽光の強い夏には、窓ガラスは析出した銀によって暗色に変化して室内への日射量を制限することができるので、冷房負荷を低減することができる。他方、太陽光の弱い冬には、窓ガラスは変化せず室内への日射量を確保することができる。

【0029】上記した各実施例の説明では、光によって電子を放出して酸化され電子を得て還元される反応を迅速に行う異なる複数の酸化状態の陰イオンカップルとしてヨウ素 ( $I^{\cdot-}/I_3^{\cdot-}$ ) イオンカップルを例にとりて説明したが、光の照射と電子の供給によって異なる複数の酸化の状態の間を迅速に変化する陰イオンのカップルであれば電解質として用いることができる。このような性格を有する陰イオンカップルとして、ヨウ素 ( $I^{\cdot-}/I_3^{\cdot-}$ ) の他に、例えば臭素 ( $Br^{2\cdot-}/Br^{\cdot-}$ )、塩素 ( $ClO^{\cdot-}/Cl^{\cdot-}$ )、 $HIO+H^{\cdot-}/I^{\cdot-}+H_2O$  (ここで " $\cdot$ " はプラスイオンを示す) などの陰イオンカップルがある。イオン化の程度は  $I > Br > Cl$  となる。

【0030】さらに、色素として用いることができるのは金属の存在下で太陽光の波長範囲に吸収機能が改善される物質であればよく、金属として、銀のほか、金を用いることによって増感効果があることが確認されており、また、色素としては、ルテニウム錯体のほか、クロロフィル、ローダミンがある。

【0031】

【発明の効果】第一の発明は、アノード電極に反射層を設けたので、入射光をこの反射層で半導体層側に反射させ有効光路長を大きくすることができ光電変換効率を向

上させることができる。さらに、反射層を銀とし微小な島を形成することによって、SERS 効果によって吸光度を向上させることができ、全体として光電変換効率を向上させることができる。

【0032】第 2 の発明によれば、電解質中に分散させた銀によって、入射光を散乱させて有効光路長を長くすることができ光電変換効率を向上させることができるとともに、銀によって SERS 効果を発揮させ吸光度を向上させることができ、全体として光電変換効率を向上させることができる。

【0033】第 3 の発明によれば、入射する光量の大きなときにはハロゲン化銀から銀を析出させ第 2 の発明と同様に光電変換率を向上させることができるのみならず、透過する光量を制限することができ、他方入射する光量が少ないときには、ハロゲン化銀は光透過性のまま電解質中に存在するので、光量の減少を少なくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明にかかる湿式太陽電池の構成を説明する模式図。

【図 2】本発明にかかる湿式太陽電池の他の構成を説明する模式図。

【図 3】銀および色素の光吸収能力を説明する曲線図。

【図 4】銀と色素を用いた場合の光吸収能力を説明する曲線図。

【図 5】フォトルミネッセンス効果の原理図。

【図 6】フォトルミネッセンス効果における銀の働きを説明する図。

【図 7】本発明にかかる湿式太陽電池のその他の構成を説明する模式図。

【図 8】従来の湿式太陽電池の構成を説明する模式図。

【図 9】従来の湿式太陽電池の動作原理を説明する模式図。

【符号の説明】

1 湿式太陽電池

10 カソード電極

11 ガラス

12 光透過性導電層

20 アノード電極

21 ガラス

22 光透過性導電層

23 反射層

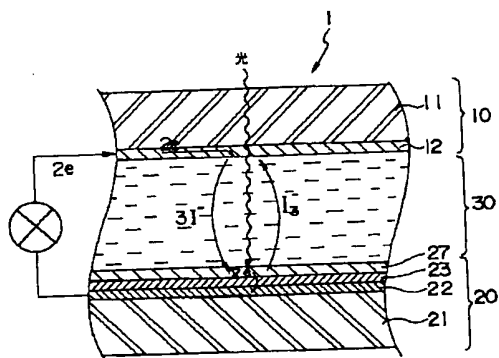
25 半導体層

26 酸化チタン結晶

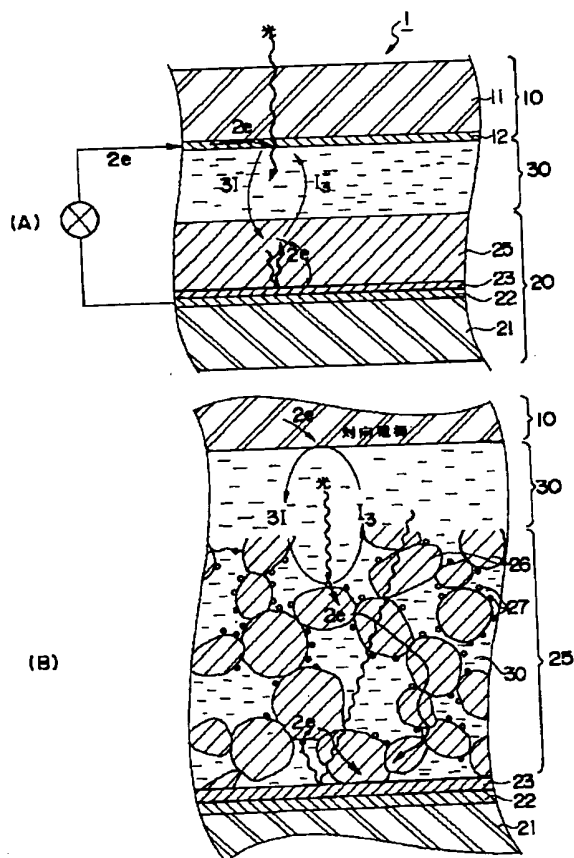
27 色素

30 電解質

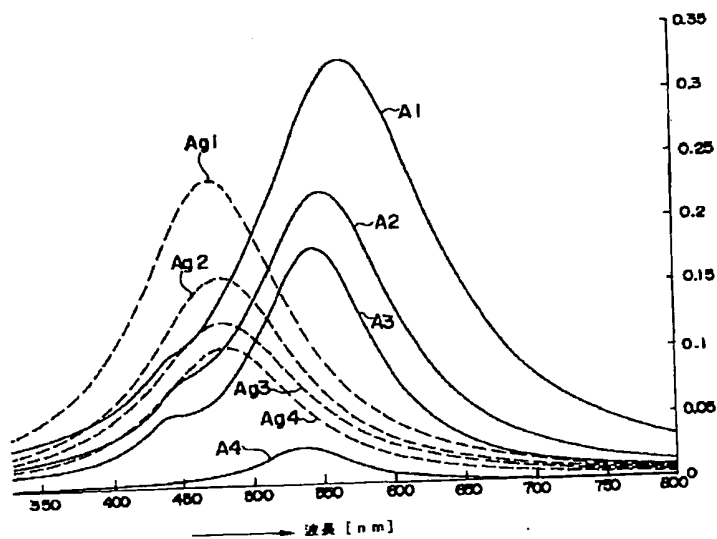
【図1】



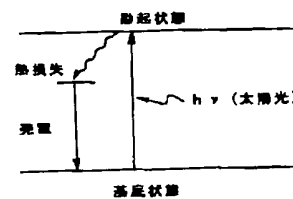
【図2】



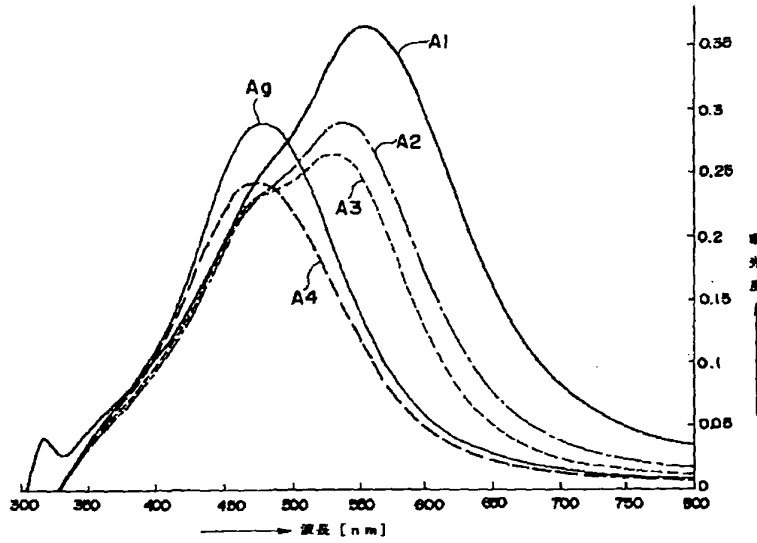
【図3】



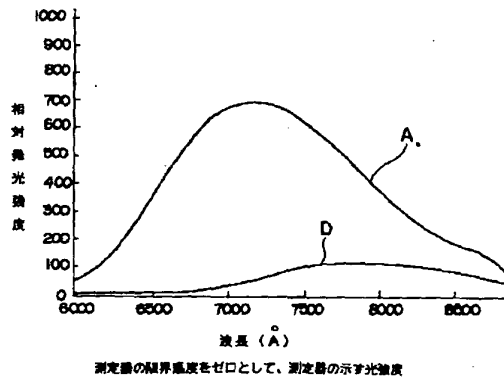
【図5】



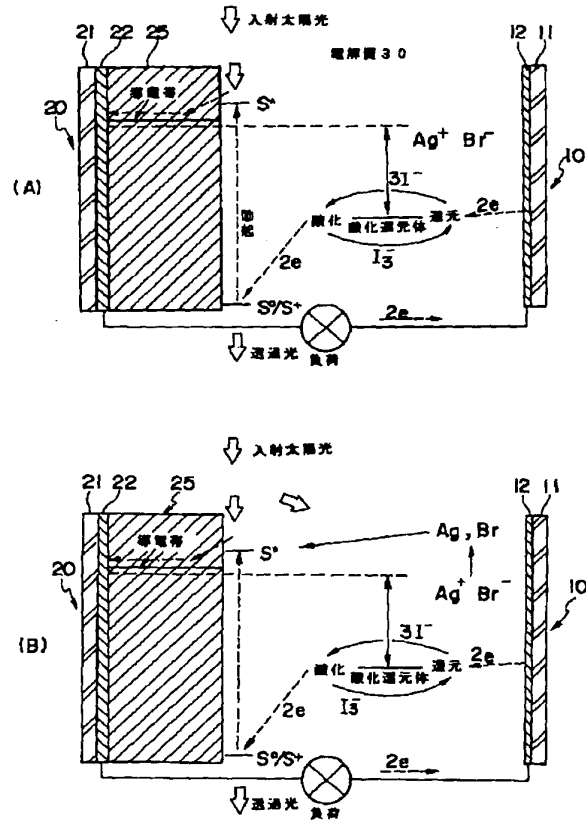
【図4】



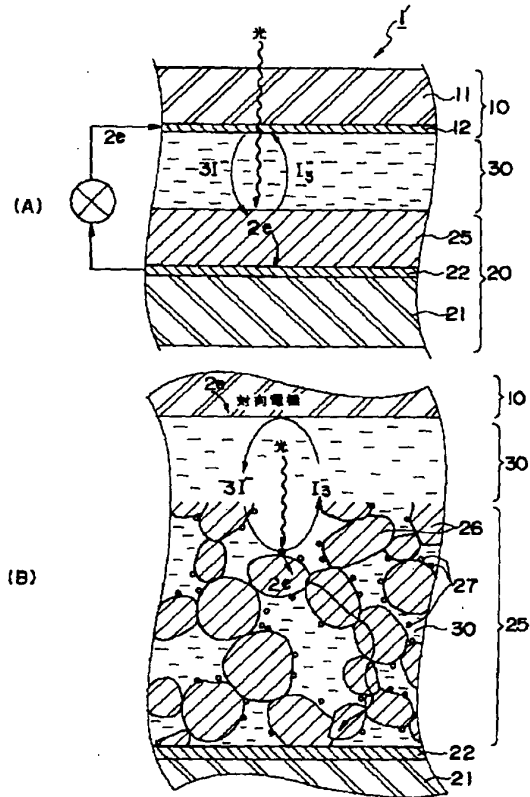
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

